

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. September 2005 (29.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/091021 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **G02B 1/10**,
1/02, G04B 39/00

[DE/DE]; Im Königsfeld 29, 66130 Saarbrücken-Güdingen
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002795

(74) Anwalt: **BARZ, Peter**; Kaiserplatz 2, 80803 München
(DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. März 2005 (16.03.2005)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102004012977.0 17. März 2004 (17.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **LEIBNIZ-INSTITUT FÜR NEUE MATE-
RIALIEN GEMEINNÜTZIGE GMBH** [DE/DE]; Im
Stadtwald, Gebäude 43, 66123 Saarbrücken (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **JILAVI, Mohammad**
[DE/DE]; Blieskasteler Str. 59, 66459 Kirkel (DE). **MEN-
NIG, Martin** [DE/DE]; Mittelstrasse 5, 66287 Quierschied
(DE). **OLIVEIRA, Peter, William** [BR/DE]; Nauwieser
Strasse 40, 66111 Saarbrücken (DE). **SCHMIDT, Helmut**

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SCRATCH-RESISTANT OPTICAL MULTI-LAYER SYSTEM APPLIED TO A CRYSTALLINE SUBSTRATE

(54) Bezeichnung: KRATZFESTES OPTISCHES MEHRSCHICHTSYSTEM AUF EINEM KRISTALLINEN SUBSTRAT

(57) Abstract: The invention relates to an optical multi-layer system that is applied to a crystalline substrate. Said system is obtained by a method, according to which: a composition that contains nanoparticles comprising polymerisable and/or polycondensable groups is applied to a crystalline substrate; the groups of nanoparticles are polymerised and/or polycondensed to form an organically cross-linked layer; one or more additional layers are applied in the same manner; the layered composite thus obtained is thermally compressed and the organic components thus obtained are burnt out. In the case of the layer that is applied last, the polymerisation and/or polycondensation of the groups of nanoparticles, which form an organically cross-linked layer, can take place directly in the final stage, or the nanoscale inorganic solid particles may contain no polymerisable and/or polycondensable organic groups. The optical multi-layer systems produced according to said method are suitable for use as scratch-resistant interference layer systems, such as reflection and anti-reflection coatings on a crystalline substrate. The system is suitable e.g. for sapphire substrates such as sapphire watch-glasses.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein optisches Mehrschichtsystem auf einem kristallinen Substrat, das erhältlich ist durch ein Verfahren, bei dem eine Nanopartikel mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Gruppen enthaltende Zusammensetzung auf ein kristallines Substrat aufgebracht wird; die Gruppen der Nanopartikel unter Bildung einer organisch vernetzten Schicht polymerisiert und/oder polykondensiert werden; eine oder mehrere weitere Schichten auf die gleiche Weise aufgebracht werden und der erhaltene Schichtverbund einstufig thermisch verdichtet und die enthaltenen organischen Bestandteile ausgebrannt werden, wobei für die letzte aufgebrachte Schicht gegebenenfalls die Polymerisation und/oder Polykondensation der Gruppen der Nanopartikel unter Bildung einer organisch vernetzten Schicht direkt in der abschließenden Stufe erfolgen kann oder die nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen keine polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Gruppen aufweisen. Die hergestellten optischen Mehrschichtsysteme eignen sich als kratzfeste Interferenzschichtsysteme, wie Reflex- und Antireflexbeschichtungen auf einem kristallinen Substrat. Das System eignet sich z.B. für Saphirsubstrate wie Saphir-Uhrgläser.

WO 2005/091021 A1



— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

KRATZFESTES OPTISCHES MEHRSCHICHTSYSTEM AUF EINEM KRISTALLINEN SUBSTRAT

Die Erfindung betrifft ein optisches Mehrschichtsystem auf einem kristallinen Substrat, das durch ein einstufiges Einbrennverfahren ("Stackeinbrand") erhältlich ist, ein Verfahren zur Herstellung des optischen Mehrschichtsystems und dessen Verwendung.

Mehrschichtsysteme mit optischer Wirkung können auf Glas außer über Sputter- und Aufdampfverfahren über den sogenannten Sol-Gel-Prozess hergestellt werden; siehe z.B. Dislich et al. DE 1941191. Prinzip dieser Herstellungsmethode ist, dass das entsprechende Glassubstrat durch einen Tauchprozess mit einem Sol beschichtet und die Schicht bei höheren Temperaturen getrocknet und eingebrannt wird, um eine Verdichtung zu erreichen. Die Vortrocknung bei höheren Temperaturen ist notwendig, um der ersten Schicht eine ausreichende chemische Stabilität zu verleihen, da sie sonst durch das neue Beschichtungssol entweder an- oder aufgelöst wird. Das Verfahren ist aufwendig, da nach jedem Schichtauftrag eine Temperaturbehandlung bei Temperaturen von 400 - 500 °C erforderlich ist. Damit wird die Herstellung von Mehrschichtsystemen, wie sie bei speziellen optischen Anwendungen (Breitband-Antireflexvergütung, Kaltlichtspiegel, etc.) erforderlich ist, außerordentlich arbeits- und kostenaufwendig.

P.W. Oliveira, H. Krug, A. Frantzen, M. Mennig, H. Schmidt beschreiben in SPIE, Bd. 3136, Seiten 452-461, ein Verfahren zur Herstellung optischer Mehrschichtsysteme auf Kunststoffsubstraten unter Verwendung von mit 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan oberflächenmodifizierten nanoskaligen Teilchen in einer organisch modifizierten anorganischen Matrix. Es erfolgt eine photolytische Härtung. Eine thermische Behandlung erfolgt bis maximal 80°C. Damit lassen sich Interferenzschichtsysteme auf Kunststoffsubstraten herstellen.

In der WO 99/61383 wird ein Verfahren zur Herstellung von optischen Mehrschichtsystemen auf Glassubstraten beschrieben, bei dem mindestens zwei Beschich-

tungszusammensetzungen, die nanoskalige anorganische Feststoffteilchen mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Oberflächengruppen enthalten, auf ein Glassubstrat aufgebracht und einstufig eingebrannt werden.

Die nach dem Stand der Technik erhaltenen nasschemischen optischen Mehrschichtsysteme basieren auf einem Glas- oder Kunststoffsubstrat. Aufgabe der Erfindung war es, optische Mehrschichtsysteme auf kristallinen Substraten bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein optisches Mehrschichtsystem auf einem kristallinen Substrat umfassend die folgenden Stufen:

- a) Aufbringen einer nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Gruppen enthaltenden fließfähigen Zusammensetzung auf ein kristallines Substrat;
- b) Polymerisation und/oder Polykondensation der Gruppen der Feststoffteilchen unter Bildung einer organisch vernetzten Schicht;
- c) Aufbringen einer weiteren Zusammensetzung gemäß a), die eine andere Brechzahl als die vorangehende Zusammensetzung ergibt, auf die organisch vernetzte Schicht;
- d) Polymerisation und/oder Polykondensation der Gruppen der Feststoffteilchen unter Bildung einer weiteren organisch vernetzten Schicht;
- e) gegebenenfalls ein- oder mehrmaliges Wiederholen der Schritte c) und d) unter Bildung weiterer organisch vernetzter Schichten auf den bereits vorhandenen organisch vernetzten Schichten und/oder anderen Flächen des Substrats; und
- f) einstufiges thermisches Verdichten des Schichtverbunds und Ausbrennen der enthaltenen organischen Bestandteile,

wobei für die letzte aufgebrachte Schicht

- 1) gegebenenfalls die Polymerisation und/oder Polykondensation der Gruppen der Feststoffteilchen unter Bildung einer organisch vernetzten Schicht auch direkt in der abschließenden Stufe f) erfolgen kann oder
- 2) gegebenenfalls die nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen keine polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Gruppen aufweisen,

so dass in diesem Fall für die oberste Schicht keine Polymerisation und/oder Polykondensation von Gruppen der Feststoffteilchen unter Bildung einer organischen Vernetzung vor oder in Schritt f) erfolgt.

In Fig. 1 sind das Transmissionsverhalten eines kristallinen Substrats, das gemäß nachstehendem Beispiel erfindungsgemäß mit einem optischen Mehrschichtsystem versehen ist (Kurve 2), und das des unbeschichteten Substrats (Kurve 1) abgebildet.

Durch die Erfindung können optische Mehrschichtsysteme auf kristalline, nicht-metallische, anorganische Substrate aufgebracht werden. Die erhaltenen Mehrschichtsysteme zeichnen sich durch hohe Kratzfestigkeit aus. Bei dem kristallinen Substrat kann es sich z.B. um Einkristalle oder um polykristalline Materialien handeln. Dabei kann jedes bekannte kristalline Material eingesetzt werden, das für den jeweiligen Zweck geeignet ist. Beispiele für bevorzugte kristalline Substrate sind Substrate aus Silicium, Lithiumniobat, Lithiumtantalat, Quarz, Saphir, anderen Edelsteinen oder Halbedelsteinen und anderen optischen Kristallen, kristallinen Detektoren, z.B. für elektromagnetische Strahlung, wie PbS oder Selen, und optischen Filtern (UV, IR, NIR und VIS), wobei von den kristallinen Substraten Saphir besonders bevorzugt ist. Bei dem kristallinen Substrat handelt es sich bevorzugt um ein transparentes Substrat. Das Substrat kann z.B. auch als Oberflächenschicht auf einem Träger aus einem anderen Material vorliegen.

Das Substrat kann jede gewünschte Gestalt haben. Es kann z.B. plan oder gewölbt, z.B. konkav oder konvex, sein. Das Substrat kann auf einer Seite oder auf beiden Seiten mit einem optischen Mehrschichtsystem versehen sein. Das Substrat kann z.B. in Form einer rechtwinkligen oder runden Scheibe oder einer Linse oder irgendeiner anderen Form vorliegen. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Substrat um einen Wafer, einen Bildschirm, ein Instrumenten-Deckglas, einen kristallinen Detektor, ein optisches Filter oder insbesondere ein Uhrglas aus einem kristallinen Material. Bei manchen Einsatzgebieten ist im Handel oder in der Technik für einige Ausführungsformen die Bezeichnung "Gläser" für verwendete kristalline Substrate üblich, z.B. wenn auch echte Gläser für die Anwendung verwendet werden können.

Besonders bevorzugte spezielle Ausführungsformen für die Substrate sind Siliciumwafer, Saphirscheiben, wie sie z.B. bei Laserscannerkassen verwendet werden können, Instrumenten-Deckgläser aus Saphir und insbesondere Saphir-Uhrgläser.

Die optischen Mehrschichtsysteme eignen sich allgemein als Interferenzmehrschichtsysteme, z.B. als Reflex- oder Antireflexbeschichtungen, wobei Entspiegelungsbeschichtungen eine bevorzugte Anwendung sind. Weitere zweckmäßige Anwendungen sind NIR-Reflexionsfilter, Kantenfilter und Bandpassfilter. Weitere Anwendungen sind nachstehend aufgeführt.

Im folgenden wird das Verfahren zur Herstellung der optischen Mehrschichtsysteme auf kristallinen Substraten näher erläutert.

Durch Verwendung nanoskaliger Partikel, die mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren Gruppen beschichtet sind, besteht die Möglichkeit, chemisch stabile Schichten schon bei sehr niedrigen Temperaturen z. B. über Photopolymerisation herzustellen und auf diese Weise weitere Schichten nach demselben Verfahren aufzutragen. Dabei wurde überraschenderweise gefunden, dass diese Schichten sich ohne Rissbildung auf kristallinen Substraten verdichten lassen, auch bei Schichtsystemen mit bis zu 10 oder mehr Einzelschichten, und dass ihre optische Wirkung exakt vorausberechnet werden kann. Diese ergibt sich aus dem Gehalt an anorganischen Komponenten des jeweiligen Beschichtungssystems, der Auftragmenge (Schichtdicke) und dem nach der thermischen Endverdichtung erreichten Brechwert.

In der vorliegenden Beschreibung und den anhängenden Ansprüchen werden unter "nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen" solche mit einer mittleren Teilchengröße (einem mittleren Teilchendurchmesser) von nicht mehr als 200 nm, vorzugsweise nicht mehr als 100 nm, und insbesondere nicht mehr als 70 nm verstanden. Ein besonders bevorzugter Teilchengrößenbereich liegt bei 5 bis 50 nm.

Unter der mittleren Teilchengröße wird hier der mittlere Teilchendurchmesser bezogen auf das Volumenmittel verstanden, wobei ein UPA (Ultrafine Particle Analyzer, Leeds Northrup (laseroptisch, dynamische Laserlichtstreuung)) zur Messung verwendet werden kann. Zur Bestimmung von sehr kleinen Teilchen (z.B. kleiner 3,5 nm) können auch elektronenmikroskopische Methoden (z.B. über HR-TEM) verwendet werden.

Die nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen können aus beliebigen Materialien bestehen, vorzugsweise bestehen sie jedoch aus Metallen oder Halbmetallen und insbesondere aus Halbmetall- oder Metallverbindungen wie beispielsweise (gegebenenfalls hydratisierten) Oxiden wie ZnO, CdO, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, SnO₂, Al₂O₃, In₂O₃, La₂O₃, Fe₂O₃, Cu₂O, Ta₂O₅, Nb₂O₅, V₂O₅, MoO₃ oder WO₃; Chalkogeniden wie beispielsweise Sulfiden (z.B. CdS, ZnS, PbS und Ag₂S), Seleniden (z.B. GaSe, CdSe und ZnSe) und Telluriden (z.B. ZnTe oder CdTe), Halogeniden wie AgCl, AgBr, AgI, CuCl, CuBr, CdI₂ und PbI₂; Carbiden wie CdC₂ oder SiC; Arseniden wie AlAs, GaAs und GeAs; Antimoniden wie InSb; Nitriden wie BN, AlN, Si₃N₄ und Ti₃N₄; Phosphiden wie GaP, InP, Zn₃P₂ und Cd₃P₂; Phosphaten, Silicaten, Zirconaten, Aluminaten, Stannaten und den entsprechenden Mischoxiden (z.B. solchen mit Perowskitstruktur wie BaTiO₃ und PbTiO₃).

Bevorzugt handelt es sich bei den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen um solche von Oxiden, Sulfiden, Seleniden und Telluriden von Metallen und Mischungen derselben. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden nanoskalige Teilchen von SiO₂, TiO₂, ZrO₂, ZnO, Ta₂O₅, SnO₂ und Al₂O₃ (in allen Modifikationen, insbesondere als Böhmit, AlO(OH)) sowie Mischungen derselben.

Da die erfindungsgemäß einsetzbaren nanoskaligen Teilchen einen breiten Bereich von Brechzahlen abdecken, kann durch geeignete Auswahl dieser nanoskaligen Teilchen die Brechzahl der Schicht(en) in bequemer Weise auf den gewünschten Wert eingestellt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten nanoskaligen Feststoffteilchen kann auf übliche Weise erfolgen, z.B. durch Flammpyrolyse, Plasmaverfahren, Gasphasenkondensationsverfahren, Kolloidtechniken, Präzipitationsverfahren, Sol-Gel-Prozesse, kontrollierte Nukleations- und Wachstumsprozesse, MOCVD-Verfahren und (Mikro)emulsionsverfahren. Diese Verfahren sind in der Literatur ausführlich beschrieben. Insbesondere können z.B. Halbmetalle oder Metalle (beispielsweise nach der Reduktion der Fällungsverfahren), keramische oxidische Systeme (durch Präzipitation aus Lösung), aber auch salzartige oder Mehrkomponentensysteme herangezogen werden. Zu den salzartigen oder Mehrkomponentensystemen zählen auch Halbleitersysteme. Bevorzugt werden die nanoskaligen Feststoffteilchen über das Sol-Gel-Verfahren hergestellt.

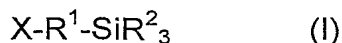
Die Herstellung der mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Gruppen versehenen nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen, die erfindungsgemäß eingesetzt werden, kann prinzipiell auf zwei verschiedenen Wegen durchgeführt werden, nämlich zum einen durch Oberflächenmodifizierung von bereits hergestellten nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen und zum anderen durch Herstellung dieser anorganischen nanoskaligen Feststoffteilchen unter Verwendung von einer oder mehreren Verbindungen, die über derartige polymerisierbare und/oder polykondensierbare Gruppierungen verfügen. Diese beiden Wege werden weiter unten und in den Beispielen näher erläutert.

Bei den organischen polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren Gruppen kann es sich um beliebige, dem Fachmann bekannte Gruppen handeln, die einer radikalischen, kationischen oder anionischen, thermischen oder photochemischen Polymerisation oder einer thermischen oder photochemischen Polykondensation (gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Initiators bzw. Katalysators) zugänglich sind. Erfindungsgemäß bevorzugt werden Oberflächengruppen, die über eine (Meth)acryl-, Allyl-, Vinyl- oder Epoxygruppe verfügen, wobei (Meth)acryl- und Epoxygruppen besonders bevorzugt werden. Bei den polykondensationsfähigen Gruppen wären vor allem Hydroxy-, Carboxy- und Aminogruppen zu nennen, mit deren Hilfe Ether-, Ester- und Amidbindungen zwischen den nanoskaligen Teilchen erhalten werden können.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist es auch, dass die an den Oberflächen der nanoskaligen Teilchen vorhandenen organischen Gruppierungen, die die polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren Gruppen umfassen, ein relativ niedriges Molekulargewicht aufweisen. Insbesondere sollte das Molekulargewicht der (rein organischen) Gruppierungen 500 und vorzugsweise 300, besonders bevorzugt 200, nicht übersteigen. Dies schließt selbstverständlich ein deutlich höheres Molekulargewicht der diese Gruppierungen umfassenden Verbindungen (Moleküle) nicht aus (z.B. nicht mehr als 2.000 oder nicht mehr als 1.000).

Wie bereits oben erwähnt, können die polymerisierbaren/polykondensierbaren Gruppen prinzipiell auf zwei Wegen bereitgestellt werden. Wird eine Oberflächenmodifizierung bereits hergestellter nanoskaliger Teilchen durchgeführt, eignen sich zu diesem Zweck alle (vorzugsweise niedermolekularen) Verbindungen, die zum einen über eine oder mehrere Gruppen verfügen, die mit auf der Oberfläche der nanoskaligen Feststoffteilchen vorhandenen funktionellen Gruppen (wie beispielsweise OH-Gruppen im Falle von Oxiden) reagieren oder zumindest wechselwirken können, und zum anderen mindestens eine polymerisierbare/polykondensierbare Gruppe aufweisen. Somit können die entsprechenden Verbindungen z.B. sowohl kovalente als auch ionische (salzartige) oder koordinative (Komplex)-Bindungen zur Oberfläche der nanoskaligen Feststoffteilchen ausbilden, während unter den reinen Wechselwirkungen beispielhaft Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und van der Waals-Wechselwirkungen zu nennen wären. Bevorzugt wird die Ausbildung von kovalenten und/oder koordinativen Bindungen. Konkrete Beispiele für zur Oberflächenmodifizierung der nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen heranziehbare organische Verbindungen sind beispielsweise ungesättigte Carbonsäuren wie Acrylsäure und Methacrylsäure, β -Dicarbonyl-Verbindungen (z.B. β -Diketone oder β -Carbonylcarbonsäuren) mit polymerisierbaren Doppelbindungen, ethylenisch ungesättigte Alkohole und Amine, Aminosäuren, Epoxide und dergleichen. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt als derartige Verbindungen werden - insbesondere im Fall von oxidischen Teilchen - hydrolytisch kondensierbare Silane mit mindestens (und vorzugsweise) einem nicht hydrolysierbaren Rest, der über eine

polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung oder einen Epoxidring verfügt. Vorzugsweise weisen derartige Silane die allgemeine Formel (I) auf:



worin X für $\text{CH}_2=\text{CR}^3\text{-COO}$, $\text{CH}_2=\text{CH}$ oder Glycidyloxy steht, R^3 Wasserstoff oder Methyl darstellt, R^1 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, der gegebenenfalls eine oder mehrere Heteroatomgruppierungen (z.B. O, S, NH) enthält, die benachbarte Kohlenstoffatome voneinander trennen, und die Reste R^2 , gleich oder verschieden voneinander, aus Alkoxy-, Aryloxy-, Acyloxy- und Alkylcarbonylgruppen sowie Halogenatomen (insbesondere F, Cl und/oder Br) ausgewählt sind.

Vorzugsweise sind die Gruppen R^2 identisch und ausgewählt aus Halogenatomen, C_{1-4} -Alkoxygruppen (z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), C_{6-10} -Aryloxygruppen (z.B. Phenoxy), C_{1-4} -Acyloxygruppen (z.B. Acetoxy und Propionyloxy) und C_{2-10} -Alkylcarbonylgruppen (z.B. Acetyl). Besonders bevorzugte Reste R^2 sind C_{1-4} -Alkoxygruppen und insbesondere Methoxy und Ethoxy.

Beim Rest R^1 handelt es sich vorzugsweise um eine Alkylengruppe, insbesondere um eine solche mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylen, Propylen, Butylen und Hexylen. Wenn X für $\text{CH}_2=\text{CH}$ steht, bedeutet R^1 vorzugsweise Methylen und kann in diesem Fall auch eine bloße Bindung bedeuten.

Vorzugsweise stellt X $\text{CH}_2=\text{CR}^3\text{-COO}$ (wobei R^3 vorzugsweise CH_3 ist) oder Glycidyloxy dar. Dementsprechend sind besonders bevorzugte Silane der allgemeinen Formel (I) (Meth)acryloyloxyalkyltrialkoxysilane wie z.B. 3-Methacryloyloxypropyltri(m)ethoxysilan und Glycidyloxyalkyltrialkoxysilane wie beispielsweise 3-Glycidyloxypropyltri(m)ethoxysilan.

Erfolgt bereits die Herstellung der nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen unter Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen, die über polymerisierbare/polykondensierbare Gruppen verfügen, kann von einer nachträglichen Ober-

flächenmodifizierung abgesehen werden (obwohl diese selbstverständlich als zusätzliche Maßnahme möglich ist).

Die in situ Herstellung von nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen mit polymerisierbaren/polykondensierbaren Oberflächengruppen sei im folgenden am Beispiel von SiO_2 -Teilchen erläutert. Zu diesem Zweck können die SiO_2 -Teilchen z.B. nach dem Sol-Gel-Prozess unter Verwendung mindestens eines hydrolytisch polykondensierbaren Silans mit mindestens einer polymerisierbaren/polykondensierbaren Gruppe hergestellt werden. Als derartige Silane eignen sich beispielsweise die oben bereits beschriebenen Silane der allgemeinen Formel (I). Diese Silane werden vorzugsweise entweder allein oder in Kombination mit einem geeigneten Silan der allgemeinen Formel (II)

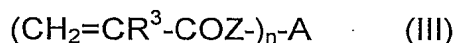


worin R^2 die oben angegebene Bedeutung aufweist, eingesetzt. Bevorzugte Silane der obigen allgemeinen Formel (II) sind Tetramethoxysilan und Tetraethoxysilan.

Selbstverständlich ist es auch möglich, zusätzlich oder alternativ zu den Silanen der allgemeinen Formel (II) andere Silane einzusetzen, z.B. solche, die über eine (nicht-hydrolysierbare) Kohlenwasserstoffgruppe ohne jegliche funktionelle Gruppe verfügen, wie beispielsweise Methyl- oder Phenyltrialkoxysilane.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Zusammensetzung liegt in Form einer noch fließfähigen Masse (Suspension) vor. Der flüssige Bestandteil dieser Masse setzt sich zum Beispiel aus Wasser und/oder (vorzugsweise mit Wasser mischbarem) organischen Lösungsmittel und/oder Verbindungen, die im Zuge der Herstellung der nanoskaligen Teilchen oder deren Oberflächenmodifizierung eingesetzt oder erzeugt wurden (z.B. Alkoholen im Falle von Alkoxysilanen), zusammen. Gegebenenfalls zusätzlich eingesetzte geeignete organische Lösungsmittel sind zum Beispiel Alkohole, Ether, Ketone, Ester, Amide und dergleichen. Ein (zusätzlicher) Bestandteil der fließfähigen Masse kann beispielsweise aber auch mindestens eine monomere oder oligomere Spezies sein, die über mindestens eine Gruppe verfügt, die mit den an der Oberfläche der nanoskaligen Teilchen vorhan-

denen polymerisierbaren/polykondensierbaren Gruppen reagieren (polymerisieren bzw. polykondensieren) kann. Als derartige Spezies seien z.B. Monomere mit einer polymerisierbaren Doppelbindung wie beispielsweise Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Styrol, Vinylacetat und Vinylchlorid genannt. Bevorzugte monomere Verbindungen mit mehr als einer polymerisierbaren Bindung sind insbesondere solche der allgemeinen Formel (III):



worin

$n = 2, 3$ oder 4 , vorzugsweise 2 oder 3 und insbesondere 2 ;

$Z = \text{O}$ oder NH , vorzugsweise O ;

$\text{R}^3 = \text{H}, \text{CH}_3$;

$\text{A} = n$ -wertiger Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30 , insbesondere 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, der eine oder mehrere Heteroatomgruppierungen aufweisen kann, die sich jeweils zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen befinden (Beispiele für derartige Heteroatomgruppierungen sind $\text{O}, \text{S}, \text{NH}, \text{NR}$ ($\text{R} = \text{Kohlenwasserstoffrest}$), vorzugsweise O).

Weiter kann der Kohlenwasserstoffrest A einen oder mehrere Substituenten tragen, die vorzugsweise ausgewählt sind aus Halogen (insbesondere F, Cl und/oder Br), Alkoxy (insbesondere C_{1-4} -Alkoxy), Hydroxy, gegebenenfalls substituiertem Amino, NO_2 , OCOR^5 , COR^5 ($\text{R}^5 = \text{C}_{1-6}$ -Alkyl oder Phenyl). Vorzugsweise ist der Rest A jedoch unsubstituiert oder mit Halogen und/oder Hydroxy substituiert.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist A von einem aliphatischen Diol, einem Alkylenglycol, einem Polyalkylenglycol oder einem gegebenenfalls alkoxylierten (z.B. ethoxylierten) Bisphenol (z.B. Bisphenol A) abgeleitet.

Weitere einsetzbare Verbindungen mit mehr als einer Doppelbindung sind zum Beispiel Allyl(meth)acrylat, Divinylbenzol und Diallylphthalat. Ebenso kann zum Beispiel eine Verbindung mit 2 oder mehr Epoxygruppen verwendet werden (im Fall der Verwendung von Epoxid-haltigen Oberflächengruppen), z.B. Bisphenol A-diglyci-

dylether oder auch ein (oligomeres) Vorkondensat eines Epoxidgruppen-haltigen hydrolysierbaren Silans (z.B. Glycidoxypropyltrimethoxysilan).

Der Anteil an organischen Komponenten in den erfindungsgemäß verwendeten Beschichtungszusammensetzungen beträgt vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt. Für Schichten mit hoher Brechzahl kann er z.B. 5 Gew.-%, für Schichten mit niedriger Brechzahl z.B. 15 Gew.-% betragen.

Die erfindungsgemäß verwendete Beschichtungszusammensetzung hat vorzugsweise einen pH-Wert ≥ 3 , besonders bevorzugt ≥ 4 . Im allgemeinen liegt der pH im Neutralbereich bis etwa 8, vorzugsweise bis etwa 7,5.

In Stufe a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Beschichtungszusammensetzung auf das kristalline Substrat aufgebracht, um dieses ganz oder teilweise zu beschichten. Die für diesen Zweck geeigneten Beschichtungsverfahren sind die herkömmlichen und dem Fachmann bekannten. Beispiele hierfür sind Tauchen, Sprühen, Rakeln, Streichen, Bürsten oder Schleudern.

Vor dem Aufbringen auf das kristalline Substrat kann die fließfähige Masse zum Beispiel durch Zugabe von Lösungsmittel oder Verdampfung von flüchtigen Bestandteilen (insbesondere bereits vorhandenem Lösungsmittel) auf eine geeignete Viskosität eingestellt werden. Das Substrat kann vor dem Aufbringen der fließfähigen Masse gegebenenfalls einer Vorbehandlung (z.B. Reinigung, Entfettung etc.) unterzogen werden.

In Stufe b) der erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Polymerisation und/oder Polykondensation der polymerisierbaren/polykondensierbaren Oberflächengruppen der nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen (und gegebenenfalls der polymerisierbaren/polykondensierbaren Gruppen der zusätzlich eingesetzten monomeren oder oligomeren Spezies) durchgeführt. Diese Polymerisation/Polykondensation kann auf die dem Fachmann geläufige Art und Weise durchgeführt werden. Beispiele für geeignete Verfahren sind thermisch, photochemisch (z.B. mit UV-Strah-

lung), Elektronenstrahl-Härtung, Laserhärtung, Raumtemperaturhärtung usw. Gegebenenfalls erfolgt eine derartige Polymerisation/Polykondensation in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators bzw. Starters (Initiators), der der fließfähigen Masse spätestens unmittelbar vor deren Aufbringen auf das Substrat zugesetzt wird.

Als Initiator/Initiatorsysteme kommen alle geläufigen und dem Fachmann bekannten Starter/Startsysteme in Frage, einschließlich radikalischer Photostarter, radikalischer Thermostarter, kationischer Photostarter, kationischer Thermostarter und beliebiger Kombinationen derselben.

Konkrete Beispiele für einsetzbare radikalische Photostarter sind Irgacure[®] 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure[®] 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Benzophenon) und andere von der Firma Ciba-Geigy erhältliche Photoinitiatoren vom Irgacure[®]-Typ; Darocur[®] 1173, 1116, 1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck); Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxybenzoin, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether, Benzildimethylketal, 1,1,1-Trichloracetophenon, Diethoxyacetophenon und Dibenzosuberone.

Beispiele für radikalische Thermostarter sind u.a. organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Alkylperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden sowie Azo-Verbindungen. Als konkrete Beispiele wären hier insbesondere Dibenzoylperoxid, tert-Butylperbenzoat und Azobisisobutyronitril zu nennen. Ein Beispiel für einen kationischen Photostarter ist Cyracure[®] UVI-6974, während ein bevorzugter kationischer Thermostarter 1-Methylimidazol ist.

Diese Starter werden in den üblichen, dem Fachmann bekannten Mengen (vorzugsweise 0,01 - 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 - 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt der Beschichtungszusammensetzung eingesetzt. Selbstverständlich kann unter bestimmten Umständen ganz auf den Starter verzichtet werden, wie z.B. im Fall von Elektronenstrahl- oder Laserhärtung.

Die Polymerisation/Polykondensation von Stufe b) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt vorzugsweise thermisch oder durch Bestrahlung (insbesondere mit UV-Licht). Besonders bevorzugt ist eine photochemische Polymerisation/ Polykondensation bzw. eine Kombination aus thermischer und photochemischer Polymerisation/Polykondensation.

Der Polymerisation/Polykondensation vorangehen kann die Abtrennung von weiteren flüchtigen, nicht-polymerisierbaren/nicht-polykondensierbaren Verbindungen aus der auf das Substrat aufgetragenen Schicht. Dieses Abtrennen von flüchtigen Bestandteilen kann aber auch bzw. zusätzlich auf der Stufe der Polymerisation/Polykondensation oder danach erfolgen.

Im folgenden soll ein typisches erfindungsgemäßes Verfahren beispielhaft skizziert werden, wobei die angegebenen Wertebereiche und Vorgehensweisen unabhängig von den konkret eingesetzten Materialien allgemeine Gültigkeit besitzen.

Nanoskalige Teilchen aus beispielsweise SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 oder anderen oxidischen oder sulfidischen Materialien (Teilchengröße 30 bis 100 nm, vorzugsweise 40 bis 70 nm) werden in einem Lösungsmittel (beispielsweise in einem niederen Alkohol wie Methanol, Ethanol, Propanol) in einer Konzentration von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, dispergiert und mit einem Oberflächenmodifizierungsmittel mit polymerisierbaren/polykondensierbaren Gruppen in einer Menge von vorzugsweise 2 bis 25 Gew.-%, insbesondere 4 bis 15 Gew.-% (bezogen auf den Gesamt--feststoffgehalt), versetzt. Die Oberflächenmodifizierung kann im Fall der Verwendung von beispielsweise Silanen durch mehrstündiges Rühren bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Gegebenenfalls kann anschließend noch ein monomeres oder oligomeres Material mit polymerisierbaren/polykondensierbaren Gruppen, das mit dem Oberflächenmodifizierungsmittel bzw. den Oberflächengruppen kompatibel ist, in einer Menge von beispielsweise bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 15 Gew.-%, (bezogen auf den Gesamt-Feststoffgehalt) zugegeben werden.

Nach Viskositätseinstellung durch Zugabe bzw. Entfernung von Lösungsmittel werden ein oder mehrere geeignete Starter (jeweils in einer Menge von beispielsweise

0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt) sowie gegebenenfalls andere übliche Additive zugegeben.

Die Beschichtungszusammensetzung wird dann auf das Substrat aufgebracht, wobei die Auftragsmenge in Abhängigkeit von der gewünschten Brechzahl und dem Anwendungsbereich im allgemeinen so gewählt wird, dass Schichtdicken im Bereich von 50 bis 200 nm, vorzugsweise 100 bis 150 nm, erzielt werden.

Die anschließende Polymerisation/Polykondensation (Vernetzung) erfolgt bei relativ niedriger Temperatur, vorzugsweise im Temperaturbereich von 10 bis 50°C, insbesondere 10 bis 30°C, und besonders bevorzugt bei Raumtemperatur. In einer anderen Ausführungsform, etwa bei einer thermischen Vernetzung, erfolgt die Bildung der organisch vernetzten Schicht(en) bevorzugt bei Temperaturen von 150°C oder weniger und bevorzugter 130°C oder weniger.

Wenn eine Verminderung der Reaktionszeiten gewünscht ist, wird vorzugsweise eine Photopolymerisation eingesetzt; hierbei sind beliebige Lichtquellen, insbesondere UV-Licht emittierende Quellen, anwendbar (z.B. Quecksilberdampf lampen, Xenonlampen, Laserlicht).

Auf die entstandene organisch vernetzte Schicht werden auf die beschriebene Weise eine oder mehrere weitere Schichten aufgebracht, bis der gewünschte Schichtverbund erhalten wird. Bei der letzten (äußersten) Schicht ist keine separate Vernetzungsstufe mehr erforderlich, sondern diese kann direkt in der abschließenden Verdichtungs- und Ausbrennstufe f) erfolgen.

Dabei kann für die letzte bzw. äußerste Schicht gegebenenfalls statt einer nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Gruppen enthaltenden fließfähigen Zusammensetzung, die eine andere Brechzahl als die vorangehende Zusammensetzung ergibt, eine fließfähige Zusammensetzung, die eine andere Brechzahl als die vorangehende Zusammensetzung ergibt, aufgebracht werden, die nanoskalige anorganische Feststoffteilchen ohne polymerisierbare und/oder polykondensierbare organische Gruppen

enthält. In diesem Fall findet vor oder im Schritt f) naturgemäß auch keine organische Vernetzung in der äußersten Schicht statt.

Es hat sich gezeigt, dass die organische Vernetzung erforderlich ist, damit auf Schichten, in der noch kein Verdichten und Ausbrennen der enthaltenen organischen Bestandteile erfolgt ist, ohne Schaden weitere Schichten aufgebracht werden können. Da für die letzte oder äußerste Schicht keine weitere Schicht aufgebracht wird, ist die organische Vernetzung auch nicht erforderlich, so dass wie vorstehend erwähnt die nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen in der Zusammensetzung für die äußerste Schicht keine polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Gruppen aufweisen müssen. Natürlich können aber genauso gut auch für die letzte Schicht fließfähige Zusammensetzungen verwendet werden, die nanoskalige anorganische Feststoffteilchen mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Gruppen enthalten.

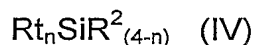
Beispielsweise kann bei einem Mehrschichtsystem aus zwei Schichten die zweite Schicht statt durch Aufbringen einer fließfähigen Zusammensetzung, die nanoskalige anorganische Feststoffteilchen mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren Gruppen enthält, alternativ durch Aufbringen einer fließfähigen Zusammensetzung, die nanoskalige anorganische Feststoffteilchen ohne polymerisierbare und/oder polykondensierbare Gruppen enthält, gebildet werden. Der erhaltene Schichtverbund wird dann gemäß nachstehend erläuterten Schritt f) weiter behandelt.

Für die optionale Zusammensetzung für die äußerste Sol-Gel-Schicht, die nanoskalige anorganische Feststoffteilchen ohne polymerisierbare und/oder polykondensierbare Gruppen enthält, gilt abgesehen von dem Fehlen der polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren Gruppen, genau das gleiche wie für die bereits beschriebenen Zusammensetzungen. Insbesondere gelten alle vorstehenden Angaben für die nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen, z.B. bezüglich Material, Größe, Herstellung usw. Die nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen können unmodifiziert sein; sie können aber auch oberflächenmodifiziert sein. Für oberflächenmodifizierte nanoskalige anorganische Feststoffteilchen gilt für die Oberflächenmodifizierung genau das gleiche wie vorstehend erläutert, außer dass die auf die Ober-

fläche aufgebrachten Gruppen keine polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren Gruppen umfassen.

Weitere Beispiele für Verbindungen, die für eine Oberflächenmodifizierung ohne polymerisierbare und/oder polykondensierbare Gruppen verwendet werden können, sind gegebenenfalls substituierte Carbonsäuren mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, die auch Etherbindungen enthalten können, sowie deren Anhydride, Ester (vorzugsweise C₁-C₄-Alkylester) und Amide, quaternäre Ammoniumsalze der Formel $\text{NR}^6\text{R}^7\text{R}^8\text{R}^{9+}\text{X}^-$, worin R⁶ bis R⁹ gegebenenfalls voneinander verschiedene aliphatische, aromatische oder cycloaliphatische Gruppen mit vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellen, wie z.B. Alkylgruppen mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (z.B. Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, Butyl oder Hexyl), und X⁻ für ein anorganisches oder organisches Anion steht, z.B. Acetat, OH⁻, Cl⁻, Br⁻ oder I⁻; Mono- und Polyamine, insbesondere solche der allgemeinen Formel $\text{R}_{3-n}\text{NH}_n$, worin n = 0, 1 oder 2 und die Reste R unabhängig voneinander Alkylgruppen mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellen (z.B. Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, Butyl oder Hexyl) und Ethylenpolyamine (z.B. Ethylendiamin, Diethylentriamin etc.); Aminosäuren; Imine; β-Dicarbonylverbindungen mit 4 bis 12, insbesondere 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Acetylaceton, 2,4-Hexandion, 3,5-Heptandion, Acetessigsäure und Acetessigsäure-C₁-C₄-alkylester, wie Acetessigsäureethylester; und Silane.

Zur Modifizierung geeignete hydrolysierbare Silane sind z.B. Silane der allgemeinen Formel:



worin die Reste R² gleich oder verschieden sind und hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxygruppen bedeuten und wie in Formel (I) definiert sind, die Reste Rt gleich oder verschieden sind und nicht hydrolysierbare Gruppen darstellen und n 1, 2 oder 3 ist, oder ein davon abgeleitetes Oligomer.

Der nicht hydrolysierbare Rest Rt ohne funktionelle Gruppe ist beispielsweise Alkyl (vorzugsweise C₁₋₂₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl

und tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl oder Cyclohexyl), Alkenyl (vorzugsweise C₂₋₂₄-Alkenyl, wie z.B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkynyl (vorzugsweise C₂₋₂₄-Alkynyl, wie z.B. Acetylenyl und Propargyl), Aryl (vorzugsweise C₆₋₁₀-Aryl, wie z.B. Phenyl und Naphthyl) sowie davon abgeleitete Alkylaryle und Arylalkyle. Die Reste R und X können gegebenenfalls einen oder mehrere übliche Substituenten, wie z.B. Halogen oder Alkoxy, aufweisen.

In der Stufe f) wird der Schichtverbund auf Temperaturen von 400 bis 800°C, vorzugsweise 400 bis 600°C und insbesondere 400 bis 500°C, aufgeheizt und beispielsweise 1 Minute bis 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Hierbei erfolgt ein vollständiges Ausbrennen der organischen (kohlenstoffhaltigen) Bestandteile, ohne dass es zu einer Rissbildung oder anderen Defekten kommt.

Zu diesem Zweck ist es bevorzugt, das Verdichten und Ausbrennen in Stufe f) so durchzuführen, dass ein Aufheizen des Schichtverbunds von außen nach innen in Richtung auf das kristalline Substrat erfolgt. Hierdurch wird es ermöglicht, dass die im Inneren des Verbunds enthaltenen organischen Bestandteile durch die bereits erhitzten äußeren Schichten entweichen können. Die Schichten werden aus demselben Grund vorzugsweise mit einer Aufheizrate von mindestens 100°K/min erhitzt.

Die erfindungsgemäß hergestellten optischen Mehrschichtsysteme sind z.B. als Interferenzsysteme, wie Reflex- und Antireflexbeschichtungen, neben den oben erläuterten Anwendungen auch für folgende Anwendungen geeignet:

Optische Filter: Antireflex- und Reflexfilter im Bereich der Brillenindustrie, Displays, Bildschirme, Halbleiterlaser, Mikrolinsen-Beschichtung, Solarzellen, "Damage-Resistant"-Laserschichten, Bandpassfilter, Antireflexionsfilter, Absorptionsfilter und Strahlteiler.

Holographische Schichten: Lichtlenksysteme, Informationsspeicherung, Laserkoppler, Wellenleiter, Dekoration und Architektur.

Prägbare Schichten: Entspiegelungssysteme, Fokussierung in Detektorfeldern, Beleuchtung von Flachbildschirmen, Bildgebung in Fotokopierern, Faseroptiken (Lichteinkopplung).

Lithographie: Herstellung von mikrooptischen Elementen wie Wellenleitern, Gittern, Pinholes, Beugungsgittern (Punktgittern) sowie im Bereich Displaytechnik, Faserchip-Kopplung und abbildende Optik.

Das folgende Beispiel dient der weiteren Erläuterung der Erfindung und hat keinen beschränkenden Charakter.

Beispiel - AR-Beschichtung auf Saphir-Uhrglas

A. Solsynthese

1. Grundsole

1.1. TiO_2 -Grundsol

28,43 g (0,1 mol) Tetraisopropylorthotitanat werden in 205,83 g Isopropanol gelöst und unter Rühren werden 10,00 g (0,1 mol) Acetylaceton zugegeben. Nach 15 min Rühren bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 6,65 g konzentrierter Salzsäure (HCl, 37%ig) in 2,78 g Wasser unter Rühren zugegeben. Es wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt.

1.2. GPTS-Hydrolysat

In einen Einhalskolben, ausgestattet mit Rückflusskühler, Magnetrührer und Ölbad, werden 23,63 g (0,1 mol) 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTS) und 2,70 g Salzsäure (0,1 N) gegeben und 24 h bei 40°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird am Rotationsverdampfer eingeeengt (45°C, 50 mbar, 1 h) und es resultiert eine klare, farblose, leicht zähe Flüssigkeit.

1.3. TEOS-Hydrolysat

20,83 g (0,1 mol) Tetraethoxysilan (TEOS) werden mit 15,28 g Wasser versetzt und unter Rühren werden 0,29 g konzentrierte Salzsäure (HCl, 37%ig) zugegeben. Nach Aufklaren des Reaktionsgemisches (nach ca. 5 min) werden

26,90 g Ethanol zugegeben und es wird weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt.

2. Beschichtungssole

2.1. H-Sol

Zur Herstellung von 100 g H-Sol werden 63,66 g des TiO_2 -Grundsols in 26,37 g Isopropanol und 6,59 g 1-Butanol gelöst, unter Rühren 0,07 g des GPTS-Hydrolysats und 3,31 g des TEOS-Hydrolysats zugegeben und 5 min bei Raumtemperatur gerührt.

2.2. L-Sol

Zur Herstellung von 100 g L-Sol werden 6,41 g des TiO_2 -Grundsols in 52,19 g Isopropanol und 13,05 g 1-Butanol gelöst, unter Rühren 28,34 g des TEOS-Hydrolysats zugegeben und 5 min bei Raumtemperatur gerührt.

B. Herstellung des Mehrschichtsystems auf Saphir-Substrat

Die Sole werden mittels Schleuder-Technik (Spin-Coater) auf ein Saphir-Uhr-glas appliziert. Die Substrate werden mit Ethanol gereinigt. 2 AR-Schichten (H- und L-Sol) werden auf jeder Seite der Saphir-Uhrgläser appliziert (2.000 - 2.500 U/min). Nach jeder Beschichtung werden die Substrate bei 120°C, 1-2 Minuten vorgetrocknet. Nach der vollständigen Beschichtung erfolgt der Stackeinbrand bei 450°C für 30 min.

C. Ergebnisse

Die Transmissionsmessung (Spektrophotometer CARY 5E, Varian, Australia pty, Ltd.) zeigt, dass die Transmission von dem erfindungsgemäß zweiseitig beschichteten Saphir-Uhr-glas (Kurve 2) gegenüber dem unbeschichteten Substrat (Kurve 1) im gesamten sichtbaren Spektralbereich deutlich verbessert wird und dass sie im Bereich 510 - 570 nm sogar besser als 99% ist (Fig. 1).

PATENTANSPRÜCHE

1. Optisches Mehrschichtsystem auf einem kristallinen Substrat, das erhältlich ist durch
 - a) Aufbringen einer nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Gruppen enthaltenden fließfähigen Zusammensetzung auf ein kristallines Substrat;
 - b) Polymerisation und/oder Polykondensation der Gruppen der Feststoffteilchen unter Bildung einer organisch vernetzten Schicht;
 - c) Aufbringen einer weiteren Zusammensetzung gemäß a), die eine andere Brechzahl als die vorangehende Zusammensetzung ergibt, auf die organisch vernetzte Schicht;
 - d) Polymerisation und/oder Polykondensation der Gruppen der Feststoffteilchen unter Bildung einer weiteren organisch vernetzten Schicht;
 - e) gegebenenfalls ein- oder mehrmaliges Wiederholen der Schritte c) und d) unter Bildung weiterer organisch vernetzter Schichten auf den bereits vorhandenen organisch vernetzten Schichten und/oder anderen Flächen des Substrats; und
 - f) einstufiges thermisches Verdichten des Schichtverbunds und Ausbrennen der enthaltenen organischen Bestandteile,wobei für die letzte aufgebrachte Schicht
 - 1) gegebenenfalls die Polymerisation und/oder Polykondensation der Gruppen der Feststoffteilchen unter Bildung einer organisch vernetzten Schicht auch direkt in der abschließenden Stufe f) erfolgen kann oder
 - 2) gegebenenfalls alternativ die nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen keine polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Gruppen aufweisen, so dass in diesem Fall für die oberste Schicht keine Polymerisation und/oder Polykondensation von Gruppen der Feststoffteilchen unter Bildung einer organischen Vernetzung vor oder in Schritt f) erfolgt.
2. Optisches Mehrschichtsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das kristalline Substrat aus Silicium, Lithiumniobat, Lithiumtantalat, Quarz, Saphir, anderen Edelsteinen oder Halbedelsteinen, PbS oder Selen ist.

3. Optisches Mehrschichtsystem nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das kristalline Substrat plan oder gewölbt ist.
4. Optisches Mehrschichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat transparent ist.
5. Optisches Mehrschichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat beidseitig mit einem optischen Mehrschichtsystem versehen ist.
6. Optisches Mehrschichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das kristalline Substrat eine Scheibe, insbesondere aus Saphir, ein Uhrglas, insbesondere aus Saphir, ein Instrumenten-Deckglas, ein Wafer, insbesondere aus Silicium, ein kristalliner Detektor oder ein optisches Filter ist.
7. Verfahren zur Herstellung eines optischen Mehrschichtsystems auf einem kristallinen Substrat, gekennzeichnet durch folgende Stufen:
 - a) Aufbringen einer nanoskalige anorganische Feststoffteilchen mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Gruppen enthaltenden fließfähigen Zusammensetzung auf ein kristallines Substrat;
 - b) Polymerisation und/oder Polykondensation der Gruppen der Feststoffteilchen unter Bildung einer organisch vernetzten Schicht;
 - c) Aufbringen einer weiteren Zusammensetzung gemäß a), die eine andere Brechzahl als die vorangehende Zusammensetzung ergibt, auf die organisch vernetzte Schicht;
 - d) Polymerisation und/oder Polykondensation der Gruppen der Feststoffteilchen unter Bildung einer weiteren organisch vernetzten Schicht;
 - e) gegebenenfalls ein- oder mehrmaliges Wiederholen der Schritte c) und d) unter Bildung weiterer organisch vernetzter Schichten auf den bereits vorhandenen organisch vernetzten Schichten und/oder anderen Flächen des Substrats; und

- f) einstufiges thermisches Verdichten des Schichtverbunds und Ausbrennen der enthaltenen organischen Bestandteile,
wobei für die letzte aufgebrachte Schicht
- 1) gegebenenfalls die Polymerisation und/oder Polykondensation der Gruppen der Feststoffteilchen unter Bildung einer organisch vernetzten Schicht auch direkt in der abschließenden Stufe f) erfolgen kann oder
 - 2) gegebenenfalls alternativ die nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen keine polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Gruppen aufweisen, so dass in diesem Fall für die oberste Schicht keine Polymerisation und/oder Polykondensation von Gruppen der Feststoffteilchen unter Bildung einer organischen Vernetzung vor oder in Schritt f) erfolgt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Bildung der organisch vernetzten Schicht(en) bei Temperaturen bis etwa 150°C, vorzugsweise bis etwa 130°C, durchgeführt wird.
9. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Bildung der organisch vernetzten Schicht(en) durch photochemische Polymerisation und/oder Polykondensation erfolgt.
10. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das einstufige Verdichten und Ausbrennen bei Temperaturen im Bereich von 400-800°C, vorzugsweise 400-600°C, erfolgt.
11. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das einstufige Verdichten und Ausbrennen so durchgeführt wird, dass ein Aufheizen des Schichtverbunds von außen nach innen in Richtung auf das Substrat erfolgt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufheizrate der Schicht(en) mindestens 100°K/min beträgt.

13. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die nanoskaligen Teilchen aus Halbmetall- oder Metallverbindungen, insbesondere Oxiden, Sulfiden, Seleniden und Telluriden von Halbmetallen oder Metallen und Mischungen derselben, ausgewählt sind.
14. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 7 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die nanoskaligen Teilchen aus solchen von SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , Ta_2O_5 , SnO_2 und Al_2O_3 und Mischungen derselben ausgewählt sind.
15. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 7 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren Oberflächengruppen ausgewählt sind aus organischen Resten, die über eine (Meth)acryl-, Vinyl-, Allyl- oder Epoxygruppe verfügen.
16. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 7 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Feststoffteilchen durch Oberflächenmodifizierung von nanoskaligen Feststoffteilchen mit den entsprechenden Oberflächengruppen hergestellt wurden.
17. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 7 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Feststoffteilchen unter Verwendung mindestens einer Verbindung mit entsprechenden polymerisierbaren/polykondensierbaren Gruppen hergestellt wurden.
18. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 7 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der anorganischen Feststoffteilchen nach dem Sol-Gel-Verfahren erfolgt.
19. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 7 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungszusammensetzung einen pH-Wert im Bereich von 3 bis 8 hat.

20. Verwendung des optischen Mehrschichtsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Interferenzschichtsystem und insbesondere als Entspiegelungsschichtsystem.

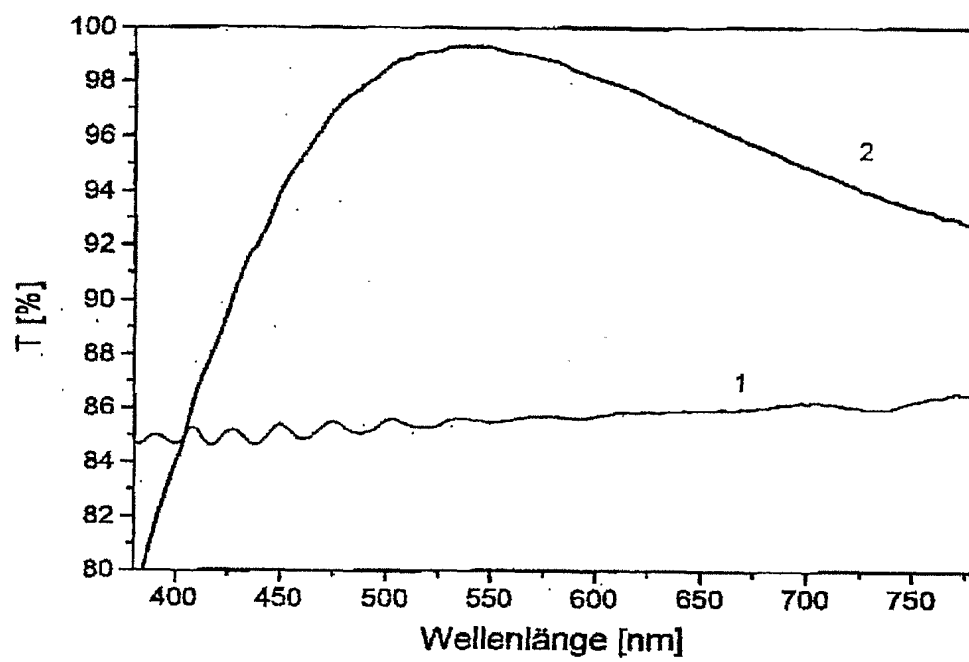


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte I Application No
PCT/EP2005/002795

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 G02B1/10 G02B1/02 G04B39/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 G02B G04B C03C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 858 526 A (FLOCH ET AL) 12 January 1999 (1999-01-12) abstract column 5, line 20 - column 10, line 43 example 1 figures	1-20
X	DE 196 13 645 A1 (INSTITUT FUER NEUE MATERIALIEN GEMEINNUETZIGE GMBH UNIVERSITAET DES SA) 9 October 1997 (1997-10-09) abstract page 3, line 10 - line 20 page 5, line 12 - line 29 page 5, line 42 - line 44 <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">-/--</div>	1-20
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div>		
° Special categories of cited documents :		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
26 August 2005	05/09/2005	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx.-31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Seibert, J	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/002795

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 198 23 732 A1 (INSTITUT FUER NEUE MATERIALIEN GEMEINNUETZIGE GMBH) 2 December 1999 (1999-12-02) abstract column 2, line 3 - column 8, line 31 claims -----	1-20
X	SCHMIDT H K ET AL: "OPTICAL MATERIALS BY A MODIFIED SOL-GEL NANOPARTICLE PROCESS" PROCEEDINGS OF THE SPIE, SPIE, BELLINGHAM, VA, US, vol. 3943, 2000, pages 74-84, XP001027160 ISSN: 0277-786X the whole document -----	1-20
X	MENNIG M ET AL: "Interference coatings on glass based on photopolymerizable nanomer material" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 351, no. 1-2, 30 August 1999 (1999-08-30), pages 99-102, XP004183074 ISSN: 0040-6090 the whole document -----	1-20
X	MENNIG M ET AL: "SOL-GEL NIR-REFLECTIVE MULTILAYER COATINGS ON GLASS THROUGH UV-POLYMERIZABLE CERAMIC NANOPARTICLES" ORGANIC/INORGANIC HYBRID MATERIALS II. SAN FRANCISCO, CA, APRIL 5 - 9, 1999, MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS. VOL. 576, WARRENDALE, PA : MRS, US, vol. VOL. 576, 5 April 1999 (1999-04-05), pages 415-420, XP000897944 ISBN: 1-55899-483-1 the whole document -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/002795

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5858526	A	12-01-1999	FR 2707763 A1	20-01-1995
			DE 69416133 D1	04-03-1999
			DE 69416133 T2	09-09-1999
			EP 0708929 A1	01-05-1996
			ES 2129657 T3	16-06-1999
			WO 9502835 A1	26-01-1995
			JP 9500974 T	28-01-1997
			JP 3628692 B2	16-03-2005
DE 19613645	A1	09-10-1997	AT 204991 T	15-09-2001
			CN 1214773 A ,C	21-04-1999
			DE 59704453 D1	04-10-2001
			WO 9738333 A1	16-10-1997
			EP 0891565 A1	20-01-1999
			ES 2160343 T3	01-11-2001
			JP 2000508783 T	11-07-2000
			US 6236493 B1	22-05-2001
DE 19823732	A1	02-12-1999	AT 232840 T	15-03-2003
			CN 1303358 A	11-07-2001
			CZ 20004373 A3	13-06-2001
			DE 59904340 D1	27-03-2003
			WO 9961383 A1	02-12-1999
			EP 1089946 A1	11-04-2001
			ES 2191437 T3	01-09-2003
			JP 2002516249 T	04-06-2002
			US 6455103 B1	24-09-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002795

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 G02B1/10 G02B1/02 G04B39/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G02B G04B C03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 858 526 A (FLOCH ET AL) 12. Januar 1999 (1999-01-12) Zusammenfassung Spalte 5, Zeile 20 - Spalte 10, Zeile 43 Beispiel 1 Abbildungen	1-20
X	DE 196 13 645 A1 (INSTITUT FUER NEUE MATERIALIEN GEMEINNUETZIGE GMBH UNIVERSITAET DES SA) 9. Oktober 1997 (1997-10-09) Zusammenfassung Seite 3, Zeile 10 - Zeile 20 Seite 5, Zeile 12 - Zeile 29 Seite 5, Zeile 42 - Zeile 44 ----- -/--	1-20

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. August 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/09/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Seibert, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 198 23 732 A1 (INSTITUT FUER NEUE MATERIALIEN GEMEINNUETZIGE GMBH) 2. Dezember 1999 (1999-12-02) Zusammenfassung Spalte 2, Zeile 3 - Spalte 8, Zeile 31 Ansprüche	1-20
X	----- SCHMIDT H K ET AL: "OPTICAL MATERIALS BY A MODIFIED SOL-GEL NANOPARTICLE PROCESS" PROCEEDINGS OF THE SPIE, SPIE, BELLINGHAM, VA, US, Bd. 3943, 2000, Seiten 74-84, XP001027160 ISSN: 0277-786X das ganze Dokument	1-20
X	----- MENNIG M ET AL: "Interference coatings on glass based on photopolymerizable nanomer material" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 351, Nr. 1-2, 30. August 1999 (1999-08-30), Seiten 99-102, XP004183074 ISSN: 0040-6090 das ganze Dokument	1-20
X	----- MENNIG M ET AL: "SOL-GEL NIR-REFLECTIVE MULTILAYER COATINGS ON GLASS THROUGH UV-POLYMERIZABLE CERAMIC NANOPARTICLES" ORGANIC/INORGANIC HYBRID MATERIALS II. SAN FRANCISCO, CA, APRIL 5 - 9, 1999, MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS. VOL. 576, WARRENDALE, PA : MRS, US, Bd. VOL. 576, 5. April 1999 (1999-04-05), Seiten 415-420, XP000897944 ISBN: 1-55899-483-1 das ganze Dokument	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002795

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5858526	A	12-01-1999	FR 2707763 A1 20-01-1995
			DE 69416133 D1 04-03-1999
			DE 69416133 T2 09-09-1999
			EP 0708929 A1 01-05-1996
			ES 2129657 T3 16-06-1999
			WO 9502835 A1 26-01-1995
			JP 9500974 T 28-01-1997
			JP 3628692 B2 16-03-2005
DE 19613645	A1	09-10-1997	AT 204991 T 15-09-2001
			CN 1214773 A ,C 21-04-1999
			DE 59704453 D1 04-10-2001
			WO 9738333 A1 16-10-1997
			EP 0891565 A1 20-01-1999
			ES 2160343 T3 01-11-2001
			JP 2000508783 T 11-07-2000
			US 6236493 B1 22-05-2001
DE 19823732	A1	02-12-1999	AT 232840 T 15-03-2003
			CN 1303358 A 11-07-2001
			CZ 20004373 A3 13-06-2001
			DE 59904340 D1 27-03-2003
			WO 9961383 A1 02-12-1999
			EP 1089946 A1 11-04-2001
			ES 2191437 T3 01-09-2003
			JP 2002516249 T 04-06-2002
			US 6455103 B1 24-09-2002